

## 明 細 書

歯科用または外科用接着剤およびそのための重合開始剤組成物

## 5 技術分野

本発明は歯科用または外科用接着剤組成物およびそのための重合開始剤組成物に関する。さらに詳しくは、高い硬化性能と接着性能を有する歯科用または外科用接着剤組成物およびそのために用いられる、紙等に付着した場合の発火に対する安全性が改良された重合開始剤組成物に関する。

10

## 背景技術

特公昭51-37092号公報には、重合開始剤としてトリアルキルホウ素に対して酸素を0.3~0.9モル反応させた生成物である部分酸化トリアルキルホウ素を使用した歯科用または外科用接着剤が開示されている。トリアルキルホウ素は、特公昭51-37092号公報に記載されているとおり、空気中では極めて不安定な物質であり、空気中に暴露すれば酸素と急激に反応して発火するため、取扱上極めて危険な物質である。特公昭51-37092号公報の発明は、トリアルキルホウ素の活性の低下をできるだけ抑えて発火に対する安全性を改良した重合開始剤を提案したものであるが、発火性を完全に抑制できなかった。

20 特開平5-253284号公報には、トリアルキルホウ素の発火性に対して、極性有機化合物または不活性希釈材の添加により安全性を改良した重合開始剤を提案しているが、それでも十分とは言えなかった。

特開昭48-11892号公報にはトリアルキルホウ素またはその誘導体にワセリン、パラフィン、シリコーンすなわちシリコンオイルなど疎水性で粘性を持つ物質を、必要に応じてケイ酸、アルミナなどの吸着剤をも加えてペーストとし、  
25 発火に対する安全性を改良する方法が開示されている。また、特公平3-54683号公報には有機ホウ素化合物にシリコンオイル、ワックス、オリゴエステル、オリゴアミドなどの有機オリゴマーあるいは有機ポリマーを加えて均一な混合物

とした重合開始剤が提案されている。

特開平 3-264509 号公報には、トリブチルホウ素または部分酸化トリブチルホウ素に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合物を加えペーストとして発火に対する安全性を改良する方法が提案されている。また、トリブチルホウ素のブチル基を空気中で発火しにくい構造に変換する提案が、EP-51797 号公報、特開平 3-70753 号公報、西独特許 3201731 号公報、特開平 5-253284 号公報および特公平 6-8301 号公報に開示されている。

特開平 9-110913 号公報には、トリブチルホウ素または部分酸化トリブチルホウ素に非プロトン性溶媒、またはさらに不活性な液状もしくは固体状有機オリゴマーまたはポリマーを添加して安全性を改良する方法が提案されているが、添加物の大量添加で重合開始剤の活性低下を招く傾向にあると同時に、有機オリゴマーまたはポリマーの添加により、開始剤組成物の粘度が上昇し、正確な使用量の採取に困難を生じる場合がある。

## 15 発明の開示

本発明の目的は、空気中で紙等に触れても焦げや発火性を示さず、重合性組成物に高い重合活性を付与して、それを短時間で硬化させることのできる重合開始剤組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、一回の使用量が数mgないし数10mgというような少量であるにもかかわらず、そのような使用量を正確に採取することができる、流動性の高い、歯科用または外科用特に歯科用の接着剤組成物に用いられるに好適な重合開始剤組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記重合開始剤組成物を用いた、高い接着性能を示す、歯科用もしくは外科用接着剤組成物を提供することにある。

25 本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、トリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボランおよび部分酸化トリアルキルホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機ホウ素化合物 (A) 100

重量部、沸点50℃～120℃の非プロトン性溶媒（B）5～40重量部、および、沸点が60℃～180℃のアルコール（C）0.2～5重量部を含有してなる重合開始剤組成物によって達成される。

- また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、重合性モノマー（a）30～100重量部、（メタ）アクリレート重合体（b）0～70重量部および本発明の上記重合開始剤組成物（c）1～20重量部を含有してなりかつ重合性モノマー（a）と（メタ）アクリレート重合体（b）の合計が100重量部である歯科用または外科用接着剤組成物によって達成される。

#### 10 発明を実施するための最良の形態

本発明において使用される有機ホウ素化合物（A）は、トリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボランおよび部分酸化トリアルキルホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ホウ素化合物である。これらは1種または2種以上一緒に使用することができる。

- 15 トリアルキルホウ素としては、炭素数2～8の直鎖状、分枝状またはシクロ環状のアルキル基を有するものが好ましい。トリアルキルホウ素としては、例えばトリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリブチルホウ素、トリセーブチルホウ素、トリイソブチルホウ素、トリペンチルホウ素、トリヘキシルホウ素、トリヘプチルホウ素、トリオクチルホウ素、トリシクロペンチルホウ素、トリシクロヘキシルホウ素などを挙げることができる。前記の通り、アルキル基が3つとも同一であるものでもよいし、2つだけが同じものや3つとも異なるものであってもよく、その場合には、例えば、前述のトリアルキルホウ素が有しているようなアルキル基を適宜に組み合わせて用いればよい。

- 25 アルコキシアルキルホウ素としては、例えばモノアルコキシジアルキルホウ素およびジアルコキシモノアルコキシホウ素を挙げることができる。アルコキシ基およびアルキル基としては炭素数2～8の直鎖状：分岐状またはシクロ環状のアルキル基を挙げることができる。モノアルコキシジアルキルホウ素としては、例えばブトキシジブチルホウ素を挙げることができる。この場合のようにアルコキ

シ基のアルキル部とアルキル基が同じである方が原料の入手が容易なので好ましいが、特に限定されるものではない。ジアルキルボランとしては、例えばジシクロヘキシルボラン、ジイソアミルボランを挙げることができる。この場合のようにアルキル基が2つとも同一であるものでもよいし、場合によっては異なっている5 てもよい。また、9-ボラビシクロ[3. 3. 1]ノナンなどのように、ヘテロ原子がホウ素原子であるモノシクロまたはビシクロ化合物を挙げることができる。

部分酸化トリアルキルホウ素としては、例えば前記トリアルキルホウ素の部分酸化物などが例示できる。特に好ましくは、部分酸化トリブチルホウ素などを挙げることができる。部分酸化トリアルキルホウ素としては、トリアルキルホウ素10 1モルに対し好ましくは0. 3～0. 9モル、より好ましくは0. 4～0. 6モルの酸素を付加させたものが用いられる。

これらの有機ホウ素化合物の中ではトリブチルホウ素あるいは部分酸化トリブチルホウ素を用いると特に好結果が得られる。最も好ましい有機ホウ素化合物は部分酸化トリブチルホウ素である。なお、前記の通り、アルキル基が3つとも同15 一であるものでもよいし、2つだけが同じものや3つとも異なるものであってもよい。

非プロトン性溶媒(B)としては、好ましくは1気圧における沸点が50℃～120℃の溶媒が用いられる。より好ましい沸点は、60℃～90℃の範囲にある。非プロトン性溶媒(B)としては、前記数値範囲の下限値を下回ると本発明20 の重合開始剤を搬送・保存中に非プロトン性溶媒(B)が揮発・飛散してその配合比率が減少して発火抑制などの効果が低下して好ましくなく、前記数値範囲の上限値を上回ると、使用の際に揮発・飛散が不十分となり硬化組成物中に残存して、接着剤組成物の接着性能を低下させて好ましくない。

非プロトン性溶媒(B)としては、有機ホウ素化合物(A)と反応するような25 ヒドロキシ基、メルカプト基などに存在するような活性水素を持たず、有機ホウ素化合物(A)と均一な溶液を形成しうる溶媒が好ましく用いられる。

非プロトン性溶媒(B)の具体例としては、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素；

フルオロベンゼン、ジクロロエタン、いわゆるフロンなどのハロゲン化炭化水素；  
ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエー  
テル、テトラヒドロフランなどのエーテル；

アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン；

5 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどのエステル

などが挙げられる。これらの中ではアルカン、エーテルおよびエステルが好まし  
く、とりわけヘキサン、ジイソプロピルエーテル、酢酸エチルが特に好ましい。  
これらの非プロトン性溶媒（B）は単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

- 本発明の重合開始剤組成物における非プロトン性溶媒（B）の含有量は、有機
- 10 ホウ素化合物（A）100重量部に対し、5～40重量部である必要があり、よ  
り好ましくは10～30重量部、最も好ましくは10～25重量部である。非プ  
ロトン性溶媒（B）の含有量が有機ホウ素化合物（A）100重量部に対して5  
重量部未満の場合には、十分な希釈効果が得られなく、発熱（発火）の抑制効果  
が得られない。また、非プロトン性溶媒（B）の含有量が有機ホウ素化合物（A
- 15 ）100重量部に対して40重量部を超える場合には、重合開始剤組成物の重合  
能を低下させる傾向がある。

- 本発明の開始剤組成物におけるアルコール（C）は、驚くことに、特定少量の  
添加により、非プロトン性溶媒（B）との共存にて、重合活性を低下させること  
がなく発熱（発火）性を抑制する。アルコール（C）としては、1気圧における
- 20 沸点が60℃～180℃のものが用いられる。好ましい沸点は、60～120℃  
の範囲にある。アルコール（C）としては、前記数値範囲の下限値を下回ると本  
発明の重合開始剤を搬送・保存中にアルコール（C）が揮発・飛散してその配合  
比率が減少して発火抑制などの効果が低下して好ましくなく、前記数値範囲の上  
限値を上回ると、接着剤組成物の硬化時間が長くなり、接着性能を低下させて好
- 25 ましくない。

アルコール（C）の具体例としては、例えばメタノール、エタノール、n-ブ  
ロパノールまたはその異性体、n-ブタノールまたはその異性体、n-ペンタノ  
ールまたはその異性体、n-ヘキサノールまたはその異性体、n-ヘプタノール

またはその異性体などが挙げられる。より好ましくは炭素数4以下のアルコールであり、これらの中では、とりわけエタノール、n-プロパノールが特に好ましい。これらのアルコール(C)は単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

- 本発明の重合開始剤組成物におけるアルコール(C)の含有量は、有機ホウ素化合物(A)100重量部に対し、0.2~5重量部である必要があり、より好ましくは0.3~4.5重量部、最も好ましくは0.5~4重量部である。アルコール(C)の含有量が有機ホウ素化合物(A)100重量部に対して0.2重量部未満の場合には、十分な発熱(発火)の抑制効果が得られない。また、アルコール(C)の含有量が有機ホウ素化合物(A)100重量部に対して5重量部を越える場合には、重合開始剤組成物の重合能を低下させる傾向がある。

本発明によれば、さらに、本発明の上記重合開始剤組成物を用いた、歯科用接着剤組成物が提供される。

- すなわち、本発明によれば、さらに、(a)重合性モノマーを好ましくは30~100重量部、より好ましくは40~80重量部、(b)(メタ)アクリレート重合体を0~70重量部、より好ましくは10~60重量部および(c)本発明の上記重合開始剤組成物を1~20重量部、より好ましくは3~15重量部含有してなり、かつ、重合性モノマー(a)と(メタ)アクリレート重合体(b)の合計が100重量部である歯科用または外科用接着剤組成物が提供される。上記(a)成分が前記数値範囲の下限値を下回ると組成物の操作性が低下することとなり好ましくない。また、上記(b)成分が前記数値範囲の上限値を上回ると組成物の操作性が低下することとなり好ましくない。さらに、上記(c)成分が前記数値範囲の下限値を下回ると接着組成物の硬化時間が長くなり好ましくなく、前記数値範囲の上限値を上回ると接着組成物の硬化時間が過度に短くなり、操作性が損なわれることとなり好ましくない。なお、「(メタ)アクリレート」とは、
- 「アクリレートおよび/またはメタクリレート」の意味であり、例えば「(メタ)アクリル酸メチル」は「アクリル酸メチルおよび/またはメタクリル酸メチル」の意味である。これは、当該技術分野において慣用的表現の意味で用いられていると理解されるべきである。

本発明の接着剤組成物において、上記重合性モノマー（a）としては、公知の単官能モノマーもしくは多官能モノマーが何ら制限なく使用できる。（メタ）アクリレート系モノマーは、人体への刺激性が比較的低いため好ましく用いられる。また、分子内に酸性基を有する重合性モノマーは、特に歯質に対する高い接着力  
5 を与える成分として好ましい。それ故、（メタ）アクリレートと酸性基を有する重合性モノマーの組合せも好ましく用いられる。

単官能性の（メタ）アクリレートとしては、例えば

（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）ア  
10 クリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニルなどの（メタ）アクリル酸アルキル；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2または3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒド  
15 ロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、1, 2-または1, 3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；

ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ  
20 （メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート；

エチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル  
25 （メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレートなどの（ポリ）グリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート；

パーフルオロオクチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸のフルオロアルキルエステル；

γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリ（トリメチルシロキシ）シランなどの（メタ）アクリロキシア

5 ルキル基を有するシラン化合物；

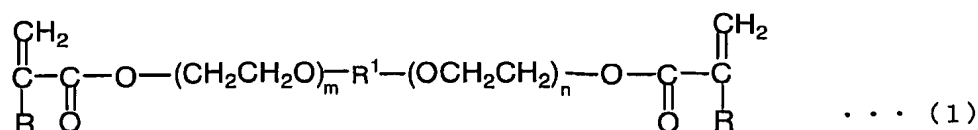
およびテトラフルフリル（メタ）アクリレートなどの複素環を有する（メタ）アクリレート

などを挙げることができる。

また、多官能性の（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコール  
 10 ジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキシレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオール  
 15 のポリ（メタ）アクリレート；

ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリス  
 20 リトールヘキサ（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルカンポリオールポリ（メタ）アクリレート；

下記式（1）

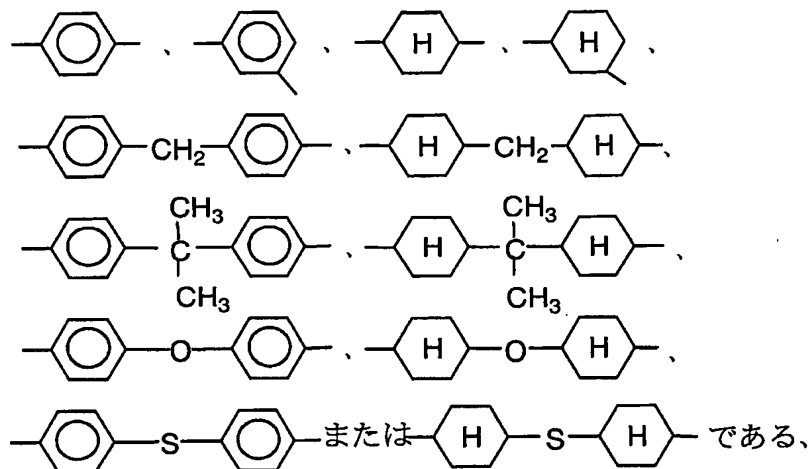


25

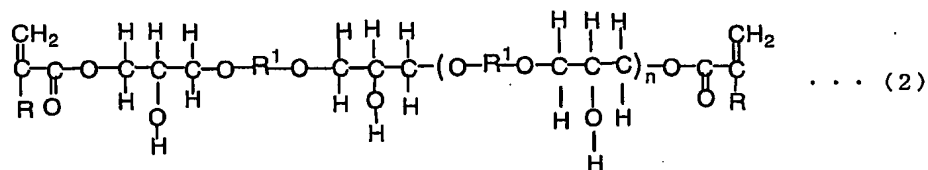
ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、mおよびnは同一もしくは異なる



り 0～10 の数であり、そして R<sup>1</sup> は

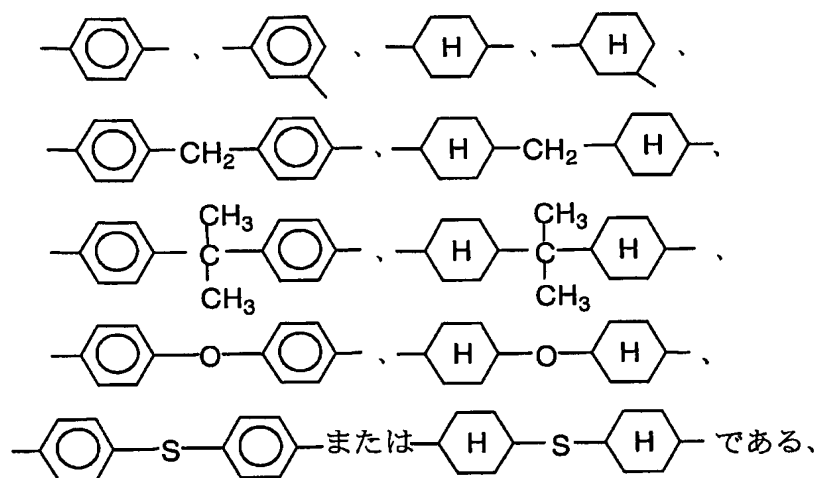


- 5 で表わされる脂肪族または芳香族のジ（メタ）アクリレート；  
 さらに、下記式（2）



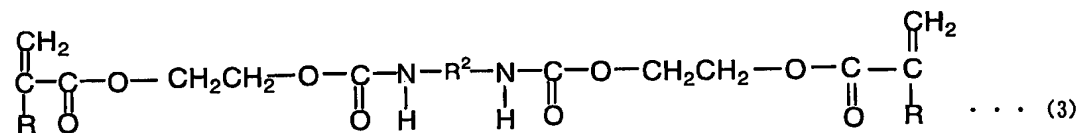
ここで、R は水素原子またはメチル基であり、n は 0～10 の数であり、そして R<sup>1</sup> は

10

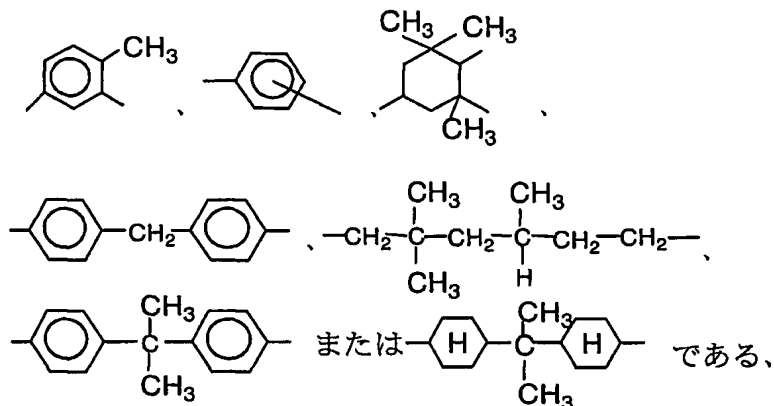


で表わされる、分子内にヒドロキシル基を有する脂肪族または芳香族ジ（メタ）  
アクリレート；

5 および下記式（3）

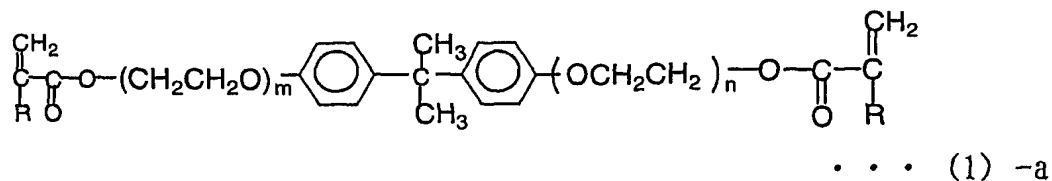


10      ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、そしてR<sup>2</sup>は



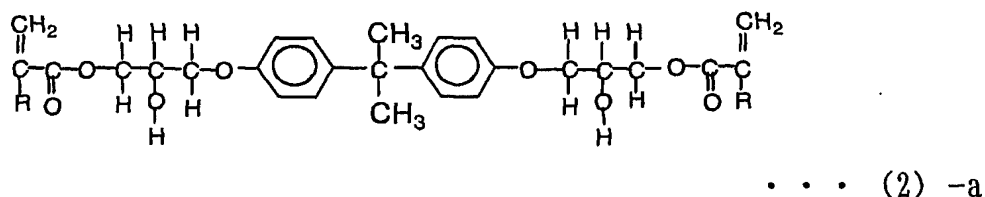
で表わされる分子中にウレタン結合を有する多官能（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

- 5 これらのうち、単官能性（メタ）アクリレートとしては、  
（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルのような（メタ）アクリル酸アルキル；  
2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレートのような水
- 10 酸基含有（メタ）アクリレート；  
トリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートのように分子内にエチレングリコール鎖を有する（メタ）アクリレートなどが特に好ましく用いられる。  
また、多官能性（メタ）アクリレートとしては、例えばトリエチレングリコー
- 15 ルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのような分子内にエチレングリコール鎖を有するジ（メタ）アクリレート、  
2-ヒドロキシプロピルジ（メタ）アクリレート、  
下記式（1）- a



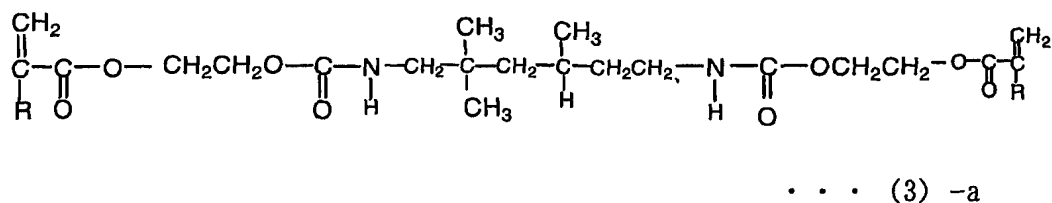
ここで、R、mおよびnの定義は式(1)に同じである、  
で表わされる化合物、

5 下記式 (2) - a



ここで、Rの定義は式(2)に同じである、  
で表わされる化合物、

10 下記式 (3) - a



ここで、 $R$ の定義は式(3)に同じである、

15    などが特に好ましく用いられる。これらは単独で、または2種類以上併用することができる。

また、分子内に酸性基を有する重合性モノマーとしては、例えば  
(メタ) アクリル酸およびその無水物、 1, 4-ジ(メタ) アクリロキシエチル  
ピロメリット酸、 6-(メタ) アクリロキシエチルナフタレン-1, 2, 6-ト

- リカルボン酸、N-（メタ）アクリロイル-p-アミノ安息香酸、N-（メタ）アクリロイル-o-アミノ安息香酸、N-（メタ）アクリロイル-m-アミノ安息香酸、N-（メタ）アクリロイル-5-アミノサリチル酸、N-（メタ）アクリロイル-4-アミノサリチル酸、4-（メタ）アクリロキシエチルトリメリット酸およびその無水物、4-（メタ）アクリロキシブチルトリメリット酸およびその無水物、4-（メタ）アクリロキシヘキシルトリメリット酸およびその無水物、4-（メタ）アクリロキシデシルトリメリット酸およびその無水物、2-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、3-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、4-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシエチル
- 10 チルハイドロジェンサクシネート、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンマレエート、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、11-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸、p-ビニル安息香酸などのカルボン酸基またはその無水物を含有するモノマー；
- 15 （2-（メタ）アクリロキシエチル）ホスホリック酸、（2-（メタ）アクリロキシエチルフェニル）ホスホリック酸、10-（メタ）アクリロキシデシルホスホリック酸などの燐酸基を含有するモノマー；および
- p-スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を含有するモノマーを挙げることができる。
- 20 これらの酸性モノマーは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これら酸性基を含有する重合性モノマーの配合量は、全重合性モノマー（a）を100重量部とした場合、2～20重量部が好ましい。
- 本発明の接着剤組成物が含有する（メタ）アクリレート重合体（b）としては、例えばアルキル（メタ）アクリレートのホモポリマー、アルキル（メタ）アクリレート同士のコポリマー、アルキル（メタ）アクリレートと他の重合性モノマーとのコポリマー、アルキル（メタ）アクリレートとアルキレンジ（メタ）アクリレートとのコポリマーおよびアルキル（メタ）アクリレートとジエンモノマーとのコポリマーを挙げることができる。これらは単純でまたは2種以上一緒に用い
- 25

- ることができる。より具体的には、例えばポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート・エチル（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート・ブチル（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート・スチレン共重合体などの非架橋性
- 5 ポリマー、メチル（メタ）アクリレート・エチレングリコールジ（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート・トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸メチルとブタジエン系モノマーとの共重合体などの架橋性ポリマーを挙げることができる。また、金属酸化物や金属塩をこれらのアルキルメタクリレート系重合体でコートした無機粒子として、
- 10 （b）成分を使用することも可能である。成分（b）は成分（a）と予め混合して用いることもできる。

本発明の接着剤組成物には、必要に応じ、無機、有機の充填剤；有機複合フィラー；充填剤着色剤；ヒドロキノン類などの重合禁止剤を適量配合させることもできる。

- 15 無機充填剤の例としては、ジルコニウム酸化物、ビスマス酸化物、チタン酸化物、酸化亜鉛、酸化アルミニウム粒子などの金属酸化物粉末、炭酸カルシウム、炭酸ビスマス、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、硫酸バリウムなどの金属塩粉末、シリカガラス、アルミニウム含有ガラス、バリウム含有ガラス、ストロンチウム含有ガラス、ジルコニウムシリケートガラスなどのガラスフィラー、
- 20 銀徐放性を有するフィラー、フッ素徐放性を有するフィラーなどを挙げることができる。これら無機充填剤は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

また、無機充填剤と樹脂間に強固な結合を得るためには、シラン処理、ポリマーコートなどの表面処理を施した無機充填剤を使用することが好ましい。

- 接着剤組成物の皮膜厚さ低減および修復効果を向上させるには、上記粒子の平均粒子径は、0.01～30  $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、0.05～25  $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが特に好ましい。

尚、本発明の歯科用接着剤や重合開始剤組成物の前述のごとき組成や配合は、処方であり、混合することにより、化学反応を生起して、前記とは異なった生成

物を生じることもあり得る。例えば、有機ホウ素化合物であるトリアルキルホウ素などとアルコールが反応してアルコキシアルキルホウ素を生じることがあり得る。

- 本発明の接着剤組成物は、歯科用または外科用に用いられる。本発明の接着剤
- 5 組成物を歯科に使用するにあたっては、歯牙に前処理を施すのが好ましい。前処理としては、例えば酸性溶液による接着面のエッチング処理、プライマーによる接着面の改質処理あるいはエッチング能を有するプライマーによる接着面のエッチングおよび改質処理などを挙げることができる。エッチング処理に用いられる酸性溶液としては、例えば5～60重量%のリン酸水溶液、および10重量%の
- 10 クエン酸と3重量%の塩化第二鉄とを含む水溶液を挙げることができる。接着面の改質処理に用いられるプライマーとしては、例えば20～50重量%の2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルアクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ）アクリレートを含有する水溶液を挙げることができる。また、接着面のエッチングと改質処理に用いられるエッチング能を有す
- 15 るプライマーとしては、例えば有機酸（酸性基を有するモノマーを含む）と、脱灰した歯質を改質し、歯質への接着剤組成物の拡散を促進する成分とを含有する水溶液などが好ましく用いられる。歯質への接着剤組成物の拡散を促進する成分としては、例えばアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ
- 20 ）アクリレートなどの水酸基含有モノマーあるいはポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

本発明の開始剤とそれを用いた接着組成物は、生体組織とよい親和性を有し、生体組織の接着修復、例えば歯牙の接着修復、軟組織創傷部の保護または外科処置時の接着固定などに好適である。

25

#### 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下で用いる略号はそれぞれ次の化合物を表す。

TBB：トリブチルホウ素（サンメディカル（株）製）

TBB・O：部分酸化トリブチルホウ素（サンメディカル（株）製、酸素付加量トリブチルホウ素1モルに対し0.5モル）

MMA：メタクリル酸メチル（和光純薬（株）製、特級）

- 5 4-META：4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物（サンメディカル（株）製）

p-(MMA/BuMA)：メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとの共重合体（数平均分子量12万、粒径68 $\mu$ m、MMA含量約25重量%、藤倉化成（株）製）

- 10 p-MMA：ポリメチルメタクリレート粉末（数平均分子量40万、平均粒径約25 $\mu$ m、サンメディカル（株）製）

実施例1～6および比較例1～12

#### （1）重合開始剤組成物の調製

- 窒素ボックス中、テフロン攪拌子を備えた栓付き三角フラスコに表1の組成の  
15 通りの所定量のTBB・O（ただし、比較例2のみTBB）および溶媒を入れ、10時間攪拌した。得られた重合開始剤組成物を窒素雰囲気中、容量1ml、針内径0.3mmのシリンジに充填した。

#### （2）重合開始剤組成物の性能

表1に示した組成により実施例1～6、比較例1～12の各種試験を実施した。

- 20 結果を表1に示した。また、各種試験は次のように行った。

発火試験：

重合開始剤組成物を23℃ $\pm$ 2℃で、濾紙（whatman, No. 3）上に0.5ml（試験1）あるいは8層のティッシュペーパー上に5滴（約0.03g、試験2）滴下し、発火、焦げ、発煙の状況を観察した。

- 25 液滴下採取性試験：

シリンジから重合開始剤組成物を滴下して組成物の滴下状態を目視判定した。滴下流動性良好；一滴ずつ滴下、糸引き・気泡の混入なし、滴下流動性不良；液滴が連なって滴下または粘稠状の糸引きがみられる、または気泡の混入がみられ



る。

重合活性試験（硬化時間の測定）：

- (1) ダッペンディッシュに  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  で、 $\text{MMA} / 4\text{-META} = 95 / 5$ （重量比）からなる重合性モノマー8滴（0.18 g）、重合開始剤組成物2滴（0.011ないし0.014 g）を取り、p-MMA 0.16 gを加えて10秒間軽く混和し、レジン泥とした。
- (2) ガラス板にワセリンを薄く塗布し、同様にワセリンを薄く塗布したテフロンリング（外径13 mm、内径10 mm、厚み5 mm）を乗せ、レジン泥を流し込んだ。
- 10 (3) 混和開始後30秒以内に、温度  $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度100%の定温器内に移し、ピガー針を試験体の面に静かに落とし、針跡がつくかどうかを調べた。混和を開始してから試験体に針跡がつかなくなるまでの時間を硬化時間とした。

表 1

	組成(重量比)	性状	滴下流 動性	発火に対する安全性						重合活性 (硬化時間)
				試験1			試験2			
				発煙量	焦げ	発火	発煙量	焦げ	発火	
実施例1	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/10/4	無色液体	良好	—	—	—	—	—	—	8分10秒
実施例2	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/20/3	無色液体	良好	—	—	—	—	—	—	8分00秒
実施例3	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/25/2	無色液体	良好	+	—	—	+	—	—	7分40秒
実施例4	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/25/1.5	無色液体	良好	+	—	—	+	—	—	7分30秒
実施例5	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/30/1	無色液体	良好	+	—	—	+	—	—	7分50秒
実施例6	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/35/0.5	無色液体	良好	+	—	—	+	—	—	7分50秒
比較例1	TBB・O	無色液体	良好	+++	+	+	+++	+	+	7分30秒
比較例2	TBB/n-ブタノール=100/40	無色液体	良好	+++	+	+	+++	+	+	7分50秒
比較例3	TBB・O/ワセリン=100/30	ペースト	不良	+++	+	—	+++	+	—	8分40秒
比較例4	TBB・O/P-(MMA/BuMA)=100/30	ペースト	不良	+++	—	—	+++	+	—	8分10秒
比較例5	TBB・O/Tセトン/P-(MMA/BuMA)=100/56/30	粘性液体	不良	—	—	—	—	—	—	8分40秒
比較例6	TBB・O/ヘキサン=100/56	無色液体	良好	++	—	—	++	—	—	8分50秒
比較例7	TBB・O/Aセトン=100/56	無色液体	良好	++	—	—	++	—	—	8分20秒
比較例8	TBB・O/エタノール=100/56	無色液体	良好	—	—	—	—	—	—	約20分
比較例9	TBB・O/ヘキサン=100/40	無色液体	良好	++	—	—	++	—	—	8分20秒
比較例10	TBB・O/エタノール=100/10	無色液体	良好	—	—	—	—	—	—	11分40秒
比較例11	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/10/10	無色液体	良好	—	—	—	—	—	—	約12分
比較例12	TBB・O/ヘキサン/エタノール=100/40/10	無色液体	良好	—	—	—	—	—	—	約14分

表中、発火に対する安全性試験の欄における符号の説明

発煙／焦げ／発火なし：－

焦げ／発火あり：＋

発煙量 多い：＋＋＋

5 やや多い：＋＋

少ない：＋

#### 実施例 7

(1) 注水下、牛前歯の唇面側を切削して象牙質面を出し、600番のエメリー  
10 紙で研磨して接着面を形成した。この接着面を乾燥した後、10重量%のクエン酸と3%の塩化鉄とを含むエッチング溶液で10秒間処理し、水洗10秒、エアブロー乾燥15秒間行い、その後直径4mmの円孔の空いたセロハンテープを接着面に貼付して接着面積を規定した。

(2) ダッペンティッシュにMMA／4-META＝95／5（重量比）からな  
15 る重合性モノマー4滴（0.09g）、実施例3の重合開始剤組成物1滴（0.007g）を取り、p-MMA 0.07gとZrO<sub>2</sub>微粒子（平均粒径約5μm、約3重量%のPMMAで表面コートしたもの）0.07gを加えて10秒間軽く混和し、レジン泥とした。

(3) このレジン泥を(1)で準備した接着面に塗布して、アクリル棒を接着し、  
20 接着試験用サンプルとした。

接着試験用サンプルを30分間室温に放置し、さらに37℃の蒸留水中に24時間浸漬した後、引張り試験を行い、アクリル棒と歯質との接着強さを測定した。接着強さは5回の試験片で測定した値の平均値である。接着強さは13.5MPaであった。

25 以上のとおり、本発明によれば、発火に対する安全性、流動性および重合活性に優れた有機ホウ素系重合開始剤組成物が得られ、さらに、それを用いることにより安全性、操作性、接着性および経済性に優れた歯科用または外科用接着剤組成物が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. 歯科用接着剤組成物を構成する重合性モノマーのための重合開始剤組成物  
5 であって、  
トリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボラン、ヘテロ原子がホウ素原子であるモノシクロまたはビシクロ化合物および部分酸化トリアルキルホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ホウ素化合物（A）100重量部、  
10 沸点50℃～120℃の非プロトン性溶媒（B）5～40重量部、  
および  
沸点が60℃～180℃のアルコール（C）0.2～5重量部  
を含有してなる重合開始剤組成物。
- 15 2. 非プロトン性溶媒（B）がアルカン、ケトン、エーテルおよびエステルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒である請求項1に記載の重合開始剤組成物。
- 20 3. アルコール（C）が炭素数4以下のアルコールである請求項1または2に記載の重合開始剤組成物。
4. 有機ホウ素化合物（A）が部分酸化トリブチルホウ素であり、非プロトン性溶媒（B）がヘキサンでありかつアルコール（C）がエタノールである請求項1～3のいずれかに記載の重合開始剤組成物。
- 25 5. 重合性モノマー（a）30～100重量部、（メタ）アクリレート重合体（b）0～70重量部および請求項1～4のいずれかに記載の重合開始剤組成物（c）1～20重量部を含有してなり、かつ、重合性モノマー（a）と（メタ）

アクリレート重合体（b）の合計が100重量部である歯科用または外科用接着剤組成物。

6. 重合性モノマー（a）が（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリレートと酸性基含有重合性モノマーとの組合せである請求項5に記載の歯科用または外科用接着剤組成物。

7. （メタ）アクリレート重合体（b）が、アルキル（メタ）アクリレートのホモポリマー、アルキル（メタ）アクリレート同士のコポリマー、アルキル（メタ）アクリレートと他の重合性モノマーとのコポリマー、アルキル（メタ）アクリレートとアルキレンジ（メタ）アクリレートとのコポリマーおよびアルキル（メタ）アクリレートとジエンモノマーとのコポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である請求項5または6に記載の歯科用または外科用接着剤組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000722

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K6/00, A61L24/00, C09J11/06, 4/00, C08F2/50, 4/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K6/00, A61L24/00, C09J11/06, 4/00, C08F2/50, 4/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-253284 A (Mitsui Sekiyu Kagaku	1-7
Y	Kabushiki Kaisha), 05 October, 1993 (05.10.93), Claims; Par. Nos. [0001], [0018] to [0019] & EP 567213 A1 & US 5281641 A	1-7
Y	JP 09-110913 A (Sun Medical Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0010] & EP 758544 A2 & CA 2183040 A & KR 97010794 A & US 5866632 A	1-7
Y	JP 09-309811 A (Tokuyama Corp.), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims; Par. Nos. [0044], [0054] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 February, 2005 (25.02.05)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A61K6/00, A61L24/00, C09J11/06, 4/00, C08F2/50, 4/54

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A61K6/00, A61L24/00, C09J11/06, 4/00, C08F2/50, 4/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 05-253284 A、(三井石油化学工業株式会社) 1993. 10. 05 特許請求の範囲、段落0001、段落0018~段落0019 & EP 567213 A1 & US5281641 A	1-7 1-7
Y	JP 09-110913 A、(サンメディカル株式会社) 1997. 04. 28 特許請求の範囲、段落0001、段落0010 & EP 758544 A2 & CA 2183040 A & KR 97010794 A & US 5866632 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 02. 2005

国際調査報告の発送日

15. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鶴見 秀紀

4C

8415

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 09-309811 A、(株式会社トクヤマ) 1997. 12. 02 特許請求の範囲、段落0044、段落0054 (ファミリーなし)	1-7